

УДК 678.746:678-13

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА  
СО СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА  
И ЕГО СОПОЛИМЕРА СО СТИРОЛОМ**

*И. Масух, В. С. Пшежецкий, В. А. Кабанов,  
В. А. Каргин*

В последнее время появился ряд работ, посвященных исследованию некоторых органических реакций в растворах, катализируемых синтетическими полимерами, которые моделируют ферменты [1]. Механизм и специфику элементарных химических актов в подобных процессах лучше всего изучать, используя растворимые полимерные катализаторы, т. е. в условиях, когда не возникает осложнений, связанных с диффузией реагентов и их распределением между фазами макрогетерогенной системы. В большинстве опубликованных работ рассматривались реакции гидролиза. Однако несомненно, что для выяснения особенностей и возможностей, заложенных в полимерных катализитических системах, существенный интерес представляет исследование и других типов химических превращений.

В данной работе изучалась реакция фенилизоцианата со спиртами, катализируемая полимерным основанием полинивилипироридином и его сополимером со стиролом в растворе в хлороформе. Каталитическую активность полимерных катализаторов сопоставляли с каталитической активностью низкомолекулярного аналога — пиридина.

**Экспериментальная часть**

**Исходные вещества и растворители.** Фенилизоцианат перед приготовлением раствора в хлороформе перегоняли в вакууме. Собирали фракцию, температура кипения которой и показатель преломления совпадали с табличными данными. В исследовании применяли метиловый спирт, предварительно абсолютный и очищенный перегонкой. Другие реагенты и растворители: диэтиламин, хлорная кислота, хлороформ, ацетон, гексиловый спирт, гептан, пиридин и толуол очищали перегонкой на ректификационной колонне. Диоксан перед перегонкой кипятили с натрием.

**Катализаторы:** поли-4-винилпиридин (ПВП) и его сополимеры со стиролом получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в 50%-ном толуольном растворе в присутствии 0,5 мол.% перекиси бензоила при 70°. Перед полимеризацией из реакционных смесей удаляли растворенные газы вымораживанием в высоком вакууме. Сополимеризацию вели до глубин превращения, не превышающих 10%. Полимер и сополимеры дважды переосаждали гептаном из хлороформа. Состав сополимеров определяли элементарным анализом. Значения характеристической вязкости полученных продуктов, измеренные в хлороформе при 20°, лежали в пределах 0,5—0,65 д.г.<sup>-1</sup>.

Измерение скорости реакции проводили в термостатированном соуде при перемешивании раствора. Скорость реакции определяли по убыли концентрации изоцианата во времени. Методика сводилась к периодическому отбору проб, добавлению их к избыточному по отношению к изоцианату количеству диэтиламина

и оттитровыванию непрореагировавшего диэтиламина хлорной кислотой. Подробное описание методики приведено в работе [2]. Для определения скорости катализитической реакции из суммарной скорости реакции вычитали скорость некатализируемой реакции при одинаковых концентрациях реагентов. Учитывая то обстоятельство, что кинетические кривые катализитической реакции спроямляются в координатах реакции второго порядка, из кинетических кривых определяли константу скорости реакции второго порядка  $K_{II}$ , которую приравнивали произведению  $k_3 K$ , входящему в уравнение (2), принятое для описания исследуемой реакции (см. ниже).

### Обсуждение результатов

**Некаталитическая реакция.** Порядки реакции по изоцианату (рис. 1, б) и метиловому спирту (рис. 1, а) в исследованном интервале концентраций оказались равны соответственно 1 и 2. Этот результат, ве-

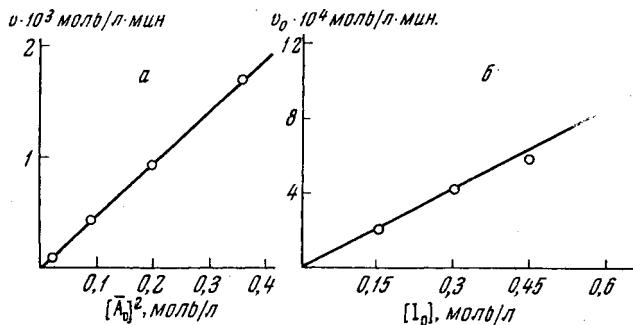


Рис. 1. Некаталитическая реакция при 40°. Зависимость скорости реакции:

а — от концентрации метилового спирта  $[A_0]^2$  при  $[I_0] = 0,3 \text{ моль/л}$ ;  
б — от концентрации изоцианата  $[I_0]$  при  $[A_0] = 0,3 \text{ моль/л}$

роятно, связан с тем, что в образовании активного реакционного комплекса в отсутствие катализатора принимают участие две молекулы спирта. Полученные данные не противоречат данным Эфраима, Вудвортса и Месробяна [3], изучавших эту реакцию в различных растворителях и показавших,

что в толуоле и нитробензоле (т. е. растворителях, не образующих водородной связи со спиртом) суммарный порядок реакции больше 2.

**Катализитическая реакция.** На рис. 2 приведены кинетические кривые реакции между фенилизоцианатом и метиловым спиртом в присутствии пиридина (кривая 1), ПВП (кривая 2) и сополимера 4-винилпиридинина со стиролом состава 1 : 1,9 (СП-6) (кривая 3) в хлороформе, спроямленные в координатах второго порядка ( $1/I_0$  и  $1/I$  соответственно начальная и текущая концентрации изоцианата). Скорости превращения в случае пиридинина и сополимера совпадают. Скорость реакции, катализируемой ПВП, заметно ниже.

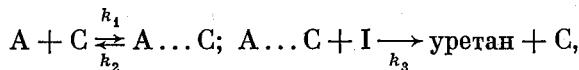
Рис. 2. Кинетические кривые в координатах реакции второго порядка,  $[I_0] = [A_0] = 0,3 \text{ моль/л}$ , 40°; катализатор  $[C] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ :

1 — пиридин; 2 — ПВП; 3 — СП-6

Начальные скорости реакции, катализируемой пиридином и сополимером, в исследованном интервале концентраций прямо пропорциональны концентрации метилового спирта  $[A_0]$  (рис. 3, а, кривые 1 и 2). В присутствии ПВП эффективный порядок реакции по спирту меньше 1 (рис. 3, а,

кривая 3). Реакция, катализируемая сополимером, имеет первый порядок по изоцианату (рис. 3, б).

Полученные данные можно интерпретировать в предположении, что амин образует катализитические комплексы со спиртом, которые затем реагируют с молекулами изоцианата [4]. Совокупность элементарных реакций записывается в следующем виде:



где  $A$  — молекула спирта;  $C$  — активный центр катализатора;  $I$  — молекула изоцианата. В стационарном приближении ( $d[A \dots C] / dt = 0$ ) скорость

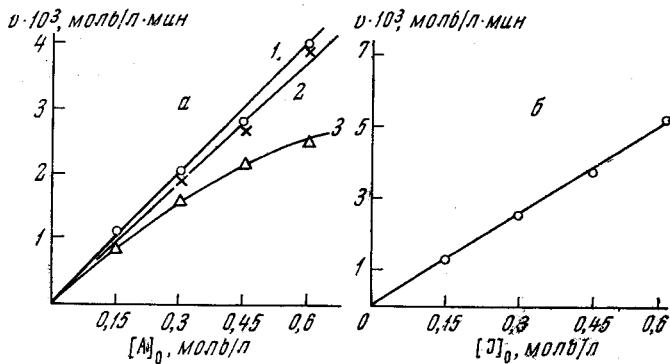


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от концентрации:

$a$  — метилового спирта,  $[I_0] = 0,3 \text{ моль/л}$ ,  $40^\circ$ , катализатор  $[C_0] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $1$  — СП-6;  $2$  — пиридин;  $3$  — ПВП;  $b$  — изоцианата,  $[A_0] = 0,3 \text{ моль/л}$ ,  $40^\circ$ ; катализатор — СП-6,  $[C] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

расхода изоцианата дается уравнением:

$$v = k_3 K [C][I][A] / (1 + K[A] + \frac{k_3}{k_2}[I]), \quad (1)$$

где  $K = k_1/k_2$  — константа ассоциации спирта с катализатором. Если второй и третий члены в знаменателе уравнения (1) существенно меньше 1, то реакция имеет суммарный второй порядок по концентрациям реагирующих веществ

$$v \approx k_3 K [C][I][A], \quad (2)$$

что и наблюдается на опыте. При концентрациях спирта, превышающих  $0,3 \text{ моль/л}$  в случае катализатора ПВП, зависимость скорости от концентрации отклоняется от линейной. Найденное отклонение, видимо, трудно приписать возрастанию члена  $K[A]$  в знаменателе уравнения (1), так как обработка экспериментальных данных в этом предположении приводит к значениям  $K$  для ПВП гораздо большим, чем для пиридина, а  $k_3$  в случае полимерного катализатора оказывается гораздо меньше, чем в случае мономерного. Это обстоятельство не находит разумного объяснения. Естественнее предположить, что константа ассоциации  $K$ , в случае катализатора ПВП, величина не постоянная, а убывает с возрастанием концентрации спирта. Для ПВП, у которого пиридиновые кольца близко расположены относительно друг друга, образование катализитического комплекса происходит в неэквивалентных условиях, так как образовавшийся ассоциат препятствует взаимодействию соседнего пиридинового кольца со спиртом [5]. Поэтому константу скорости образования комплекса амина со спиртом  $k_1$  можно рассматривать как эффективную величину, равную сумме трех

констант:  $k_1 = k_1' + k_1'' + k_1'''$  ( $k_1' > k_1'' > k_1'''$ ), характеризующих скорости образования каталитических комплексов в отсутствие подобных комплексов, расположенных по соседству, и в окружении одного или двух таких комплексов. При увеличении концентрации спирта доля взаимодействий, характеризующихся константами скорости  $k_1''$  и  $k_1'''$ , возрастет, что приводит к уменьшению эффективной величины  $k_1$ , а следовательно и  $K$ .

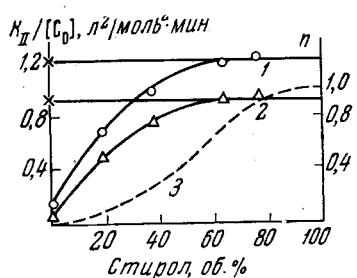


Рис. 4. Зависимость константы скорости (кривые 1, 2) реакции и доли мономерных звеньев в последовательностях типа (СТ — 4-ВП — СТ) (кривая 3) от содержания стирола в сополимере  $[C] = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л:

1 —  $[I_0] = 0,3$  моль/л,  $[A_0] = 0,6$  моль/л, 40°;  
2 —  $[I_0] = [A_0] = 0,5$  моль/л, 20°;  
3 — доля мономерных звеньев ( $n$ );  
4 — пиридин

На рис. 4 приведены константы скорости реакции второго порядка для сополимеров 4-винилпиридилина со стиролом различного состава, отнесенные к единице концентрации катализатора. Как видно из рис. 4 (кривые 1 и 2) увеличение содержания стирола в сополимере приводит к возрастанию константы скорости реакции, достигающей максимума для сополимеров, соотношение винилпиридина к стиролу в которых равно 1:2 и меньше. Максимальные значения  $K_{II}/[C]$  соответствуют значениям этой величины при катализе пиридином. Полученная экспериментальная зависимость по форме близка к кривой, характеризующей относительное содержание в сополимере мономерных звеньев 4-винилпиридилина, расположенных в последовательностях типа (СТ — 4-ВП — СТ), рассчитанной по методу Харвуда и Ричи

[6] (кривая 3). Из этих результатов следует, что и для полимерного катализатора каталитическая активность достигает значений, установленных в случае низкомолекулярного аналога (пиридина), если расположение

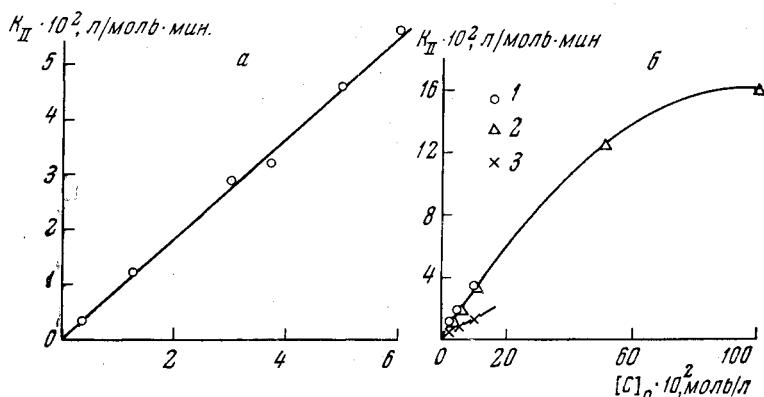


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции второго порядка от концентрации катализатора (ПВП):

а — при 40°,  $[I_0] = [A_0] = 0,3$  моль/л; б — при 5°,  $[I_0] = [A_0] = 0,3$  моль/л,  
1 — СП-6; 2 — пиридин; 3 — ПВП

катализитических центров в нем не так близко, как в случае ПВП. Причина этого, как указано выше, обусловлена величиной константы равновесия  $K$ , которая при катализе ПВП эффективная величина и меньшая, чем в случае пиридина. Для сополимеров винилпиридилина со стиролом значения  $K$  приближаются к значениям, установленным для пиридина.

Зависимость константы скорости реакции от концентрации катализатора исследовали в интервале концентраций от  $4 \cdot 10^{-3}$  до 1 моль/л. Данные

для ПВП приведены на рис. 5, а и б (кривая 2), а для пиридина и сополимера СП-6 на рис. 5, б (кривая 1). Для всех катализаторов, взятых в концентрации меньшей, чем концентрация реагентов ( $0,3 \text{ моль/л}$ ), константа скорости растет линейно с увеличением концентрации катализатора. Как установлено для пиридина (рис. 5, б) в интервале концентраций больших, чем концентрации реагентов, константа скорости реакции стремится к пределу.

Известно, что в ряде случаев ферментативные системы проявляют активность, находясь в гелеобразном состоянии, а не в гомогенном растворе. В связи с этим представляло интерес выяснить, как изменяются каталитические свойства исследовавшихся полимерных катализаторов при переходе из гомогенных условий протекания реакции в гетерогенные.

С этой целью в реакционную смесь вводили в различных количествах гептан, являющийся осадителем как для ПВП, так и для сополимера его со стиролом, и сопоставляли константы скоростей реакции. Как видно из рис. 6 для ПВП (кривая 1) и для сополимера СП-6 (кривая 2)  $K_p$  возрастает при увеличении содержания гептана в реакционной смеси и достигает максимума, когда раствор становится мутным. Когда полимерный катализатор высажен из раствора полностью, его каталитическая активность близка к нулю.

Ускорения реакции в смешанном растворителе, подобного описанному выше, не наблюдается в случае пиридина (кривая 3). При замене метилового спирта гептиловым в реакции, катализируемой сополимером СП-6 в условиях его выпадения из раствора, эффект возрастания константы скорости реакции мал (кривая 4).

Как показано прямым и электронномикроскопическими наблюдениями растворов полимеров [6], вблизи  $\theta$ -точки полимерные молекулы агрегируют в глобулы или пачки, которые устойчивы в растворе и достаточно велики, чтобы их можно было бы считать отдельной микрофазой. Поэтому в этих условиях происходит перераспределение субстрата между полимерной фазой и фазой растворителя в зависимости от его относительной растворимости в обеих фазах. Так, по-видимому, концентрация метилового спирта в фазе полимера больше, чем его исходная концентрация в растворе, что и приводит к возрастанию скорости реакции. Для гептилового спирта подобный эффект отсутствует. (Изучение растворимости сополимера (СП-6) в метиловом спирте показало, что высокомолекулярные фракции совсем не растворяются. В гептиловом спирте сополимер растворим полностью, однако скорость растворения его мала.) Полученные результаты показывают, что в отличие от низкомолекулярных катализаторов высокомолекулярные в определенных условиях проявляют избирательность по отношению к субстрату.

### Выводы

1. Исследована кинетика реакции фенилизоцианата со спиртами, катализируемая поли-4-винилпиридином и его сополимерами со стиролом.
2. Вследствие близкого расположения активных центров в поли-4-винилпиридине образование каталитического комплекса более затруднено в сравнении с пиридином и сополимерами 4-винилпиридина со стиролом, что приводит к уменьшению активности первого катализатора.

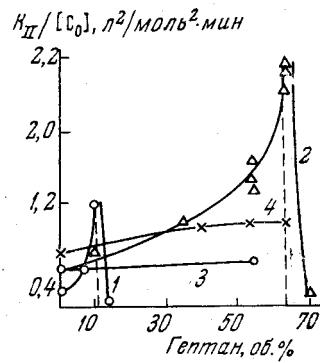


Рис. 6. Влияние содержания гептана в растворе на константу скорости реакции  $[I_0] = [A_0] = 0,3 \text{ моль/л}$ ,  $[C] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $20^\circ$ :

1 — ПВП — метиловый спирт; 2 — СП-6 — метиловый спирт; 3 — пиридин — метиловый спирт; 4 — СП-6 — гептиловый спирт; пунктирная линия — появление помутнения

3. При добавлении в реакционную смесь *n*-гептана, являющегося осадителем для полимерных катализаторов, последние вблизи точки расслаивания системы проявляют избирательность по отношению к спиртам, участвующим в реакции.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
9 II 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Letsinger, T. S. Savereide, J. Amer. Chem. Soc., 84, 414, 1962; C. G. Overberger, T. St. Pierre, N. Vorcheimer, S. Jaraslawsky, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3543, 1963; R. L. Letsinger, I. Klaus, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3884, 1964; S. R. Whitaker, A. E. Deatherage, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3360, 1955; B. A. Каргин, В. А. Кабанов, О. А. Каргина, Докл. АН СССР, 153, 845, 1963.
2. J. W. Baker, S. B. Holdsworth, J. Chem. Soc., 1947, 713.
3. S. Ephraim, A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1326, 1958.
4. A. Farkas, P. Strohm, Industr. and Engn. Chem., Foundam. 4, 32, 1965.
5. R. M. Foss, M. Waapari, B. D. Koliman, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960, секция III, стр. 134.
6. H. I. Hawgood, W. M. Ritchey, J. Polymer. Sci., B2, 601, 1964.
7. C. X. Факиров, Диссертация, 1965.

---

SOME FEATURES OF INTERACTION OF PHENYLISOCYANATE  
WITH ALCOHOLS IN PRESENCE OF POLY-4-VINYLPYRIDINE  
AND ITS COPOLYMER WITH STYRENE

I. *Masukh*, V. S. *Pshezhetskii*, V. A. *Kabanov*, V. A. *Kargin*

#### Summary

It has been studied phenyl isocyanate reaction with methanol catalyzed by poly-4-vinylpyridine and its copolymers with styrene in chloroform solution. In comparison with pyridine and the copolymer the rate of reaction catalysed with poly-4-vinylpyridine is lower than in other two cases. That is explained with proposed mechanism. At addition of *n*-heptane which is precipitant for the polymer catalyst the rate of reaction with methanol is sharply increased near phase separation point. This effect is not observed in case of heptyl alcohol.